Studien über das Tellur.

Beiträge
zur Kenntnis der Hexahalogenotellureate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Carl Ewald

aus Sobernheim.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 1911.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1912.

46

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Dekan: Herr Professor Dr. M. Noether.
Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Meinen Eltern.

Einleitung.

A. Gutbier und F. Flury[1]) haben im vorigen Jahre durch Hans Micheler[2]) eine größere Untersuchung über die Hexahalogenosalze des Tellurs beginnen lassen und die Resultate dieser Untersuchung kürzlich publiziert. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Alexander Gutbier habe ich diese Studien Michelers fortgesetzt und auf eine große Reihe von organischen Ammoniumhalogeniden ausgedehnt.

Über den Erfolg dieser meiner Untersuchung zu berichten ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Das Studium der Halogenosalze, von denen im Laufe der letzten Jahre von A. Gutbier und seinen Schülern[3]) zahlreiche Klassen neu entdeckt und andere, von denen bisher nur einige Repräsentanten erhalten worden waren, weiter ausgebaut und vervollständigt wurden, ist durch Alfred Werner neu inauguriert worden.

Es sei daher gestattet, ganz kurz die Anschauungen A. Werners, wie er sie in seinem Buche: „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie“ zusammengefaßt hat, zu besprechen.

Nach Werner werden jetzt allgemein unter der Bezeichnung „Verbindungen höherer Ordnung“ Doppeloxyde, Doppelhalogenide, Doppelcyanide, Doppelrhodanide, Doppelsulfate, Doppelnitrate, Doppeloxalate und gemischte Verbindungen zusammengefaßt.

Die Doppelhalogenide, die durch die Vereinigung einfacher Halogenide entstehen, nennt Werner, um ihre Analogie mit

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] 83 (1911), 145.

[2]) Vgl. dessen Dissertation, 1911.

[3]) Die meisten dieser Untersuchungen erstreckten sich bisher nur auf die Platinmetalle, und man ist auch jetzt wieder im Erlanger Laboratorium beschäftigt diese Arbeiten nach verschiedenen Richtungen hin zu vervollständigen.

den Sauerstoffsalzen hervorzuheben, Halogenosalze. Sie stehen an Zahl und Wichtigkeit den Sauerstoffsalzen durchaus nicht nach, sondern sind sogar bei den Edelmetallen von größerer Bedeutung, als die Sauerstoffverbindungen.

Wie säurebildende und basenbildende Oxyde in einem gewissen Gegensatze zu einander stehen, der seinen Ausgleich in der Vereinigung zu Salzen findet, so zeigen auch die Fluoride, Chloride u. s. w. verschiedener Elemente einen verschiedenen Charakter und deswegen das Bestreben, sich unter Bildung höherer Moleküleinheiten zu vereinigen. Über die Natur der dadurch entstehenden Verbindungen mögen nachstehende Beispiele orientieren:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!\begin{matrix} Cl \\ Pt \\ Cl \end{matrix} + 2\,KCl = \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!\begin{matrix} Cl \\ Pt \\ Cl \end{matrix}\!\cdot ClK \\ \cdot ClK \rightarrow [PtCl_6]K_2;$$

$$\begin{matrix} Fl \\ Fl \end{matrix}\!\!\begin{matrix} Fl \\ Al \\ Fl \end{matrix} + 3\,NaFl = \begin{matrix} Fl \\ Fl \end{matrix}\!\!\begin{matrix} Fl \\ Al \\ Fl \end{matrix}\!\cdot FlNa \\ \cdot FlNa \\ \cdot FlNa \rightarrow [AlFl_6]Na_3;$$

$$\begin{matrix} Fl \\ Fl \end{matrix}\!\!\begin{matrix} Fl \\ Si \\ Fl \end{matrix} + 2\,HFl = \begin{matrix} Fl \\ Fl \end{matrix}\!\!\begin{matrix} Fl \\ Si \\ Fl \end{matrix}\!\cdot FlH \\ \cdot FlH \rightarrow [SiFl_6]H_2;$$

$$\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\!\!\begin{matrix} Br \\ Sb \\ Br \end{matrix} + 3\,KBr = \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\!\!\begin{matrix} Br \\ Sb \\ Br \end{matrix}\!\cdot BrK \\ \cdot BrK \\ \cdot BrK \rightarrow [SbBr_6]K_3$$

Wie wir sehen, verbindet sich also das Halogenid eines weniger stark positiven Elementes (Schwermetalls) mit dem Halogenid eines elektropositiven Radikals. Entsprechend den basischen Oxyden bei der Sauerstoffsalzbildung, können wir die letzteren Verbindungen als basische Halogenide bezeichnen und infolgedessen die ersteren als saure Halogenide. Die Halogenosalze sind demnach Additionsverbindungen von basischen Halogeniden an saure Halogenide.

Die Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen beschränkt sich jedoch nicht auf ihre allgemeine Bildungsgleichung, sondern zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Wasser.

Von gewissen als Säureanhydride wirkenden Oxyden leiten sich verschiedene Hydrate (Säuren) ab. Es können z. B. beim Phosphorsäureanhydrid ein, zwei oder auch drei Moleküle

Wasser oder basische Oxyde eintreten, wobei scharf getrennte Säuren oder Salze entstehen. Ebenso verhalten sich die Halogenoverbindungen: Cadmiumchlorid vermag z. B. ein, zwei oder vier, Platinchlorid ein oder zwei Moleküle Alkalichlorid anzulagern, und die andern, als Anhydride von Halogenosäuren wirkenden Halogenide verhalten sich ähnlich. Es entstehen also analog den Sauerstoffverbindungen aus einem Halogenosäureanhydrid verschiedene Halogenosäuren bezw. Halogenosalze. Die stöchiometrischen Verhältnisse der Halogenosalze der Elemente Cadmium, Eisen, Iridium, Rhodium u. s. w. zeigen uns, daß mit wenigen Ausnahmen die oberste Grenze der Vereinigung von Halogeniden zu Halogenosalzen erreicht ist, wenn sechs Halogenatome zu einem komplexen Säureradikale zusammen getreten sind.

Eine weitere Analogie mit den Sauerstoffsalzen zeigen die Halogenosalze auch in ihrem Verhalten in wäßriger Lösung. So dissoziiert z. B. Alkalichloroplateat in wäßriger Lösung in die Ionen:

$$[PtCl_6]R_2 \rightarrow [PtCl_6]^{--} \text{ und } 2\,R^{+};$$

andere werden unter Ersatz des basischen Chlorids durch Wasser zerlegt:

$$[CuCl_3]K + H_2O = Cu\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)\end{matrix} + KCl.$$

Die Nomenklatur der Halogenosalze stellt A. Werner auf folgender Grundlage auf.

1. Die Doppelhalogenide werden zur Unterscheidung von den einfachen Halogeniden in ihrem Namen durch die schon bei den Sauerstoffsalzen gebräuchliche Endung „at“ gekennzeichnet.

2. Die Valenz des Zentralatoms des Säureradikals wird im Namen der Verbindung durch übereinstimmende Buchstaben oder Endungen ausgedrückt:

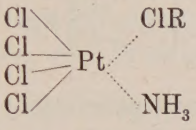
MX	a	-Verbindung	(einwertig)
MX_2	o	„	(zweiwertig)
MX_3	i	„	(dreiwertig)
MX_4	e	„	(vierwertig).

3. Die mit dem Zentralatom des Säurerestes vereinigten Komponenten werden vor den Namen des Zentralelementes gesetzt. Es wäre demnach:

$(ZnCl_5)\ (NH_4)_3$ . . . Ammonium-Pentachlorozinkoat,

$(MnFl_6)K_2$ . . . . . Kalium-Hexafluoromanganeat.

Die Konstitution der Halogenosalze hat A. Werner an dem als Beispiel dienenden Wasserstoffplatinchlorid erschöpfend behandelt. Nachdem er bei der Verbindung



die direkte Bindung von NH_3 und ClR an Platin dadurch bewiesen hat, daß die Chloratome einerseits nicht ionisiert sind und sich übereinstimmend miteinander verhalten, also direkt mit dem Platin verbunden sein müssen, andererseits sich aber durch gewisse Reagentien aus dem Molekül entfernen lassen, ohne daß die anderen Moleküle in Mitleidenschaft gezogen würden, also nicht als Bindeglied zwischen Platin und Ammoniak wirken können, weist er auf die nahen Beziehungen dieser Verbindung zu Wasserstoffplatinchlorid und seiner Salze

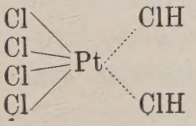
$$Cl_4Pt\begin{matrix}ClR\\NH_3\end{matrix} \qquad\qquad Cl_4Pt\begin{matrix}ClR\\ClR\end{matrix}$$

hin, die sich auch experimentell einfach nachweisen lassen. Denn aus den Salzen des Wasserstoffplatinchlorids kann man die anderen Verbindungstypen darstellen, z. B. aus dem Pyridiniumchloroplatineat die ein oder zwei Moleküle HCl weniger enthaltenden Verbindungen:

$$Cl_4Pt\begin{matrix}\cdot ClHPy\\\cdot ClHPy\end{matrix} \rightarrow Cl_4Pt\begin{matrix}\cdot Py\\\cdot ClHPy\end{matrix} \rightarrow Cl_4Pt\begin{matrix}\cdot Py\\\cdot Py\end{matrix}$$

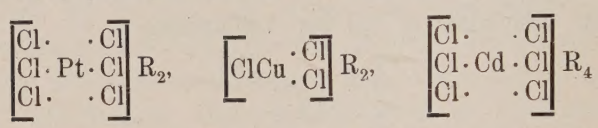
Daraus ersieht man, daß HCl im Wasserstoffplatinchlorid in derselben Weise gebunden sein muß, wie Pyridin und Ammoniak in den Verbindungen Cl_4PtPy_2 und $Cl_4Pt\begin{matrix}ClR\\NH_3\end{matrix}$, d. h. an Platin.

Dem Wasserstoffplatinchlorid kommt deshalb folgende Konstitutionsformel zu:



In den Doppelhalogeniden sind also die Halogenatome der basischen Halogenide mit dem Zentralatom der als Säureanhydride wirkenden Halogenide verbunden.

Aus den Strukturformeln:



folgt, daß die Halogenatome Bindeglieder zwischen zwei Elementaratomen sind und deshalb in rein struktureller Beziehung als zweiwertige Atome wirken.

Die schon verschiedentlich hervorgehobene Analogie zwischen den Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen geht noch weiter. Bichromate, Pyrosulfate sind auf die Existenz polymerer, als Säureanhydride wirkender Oxyde zurückzuführen. Bei den Halogenosalzen finden wir nun auch, daß polymere Halogenide die Rolle von Anhydriden von Halogenosäuren spielen. Unter Umständen treten auch Moleküle desselben Halogenids zu komplexeren Verbindungen zusammen, wie man aus der Dampfdichte von Aluminiumchlorid, Eisenchlorid u. s. w. ableiten muß.

In einzelnen Fällen sind auch Additionsprodukte, die sich aus Halogeniden bilden, polymolekular, woraus man auf den polymeren Zustand der zugehörigen Halogenide zu schließen hat. Dies ist z. B. der Fall beim Additionsprodukt von einem Molekül PCl_3 an $PtCl_2$, welches der Formel $(PtCl_2 \cdot PCl_3)_2$ entspricht, sodaß das Platinchlorür bimolekular sein muß.

Cadmium-, Zink- und Quecksilberhalogenide sind teilweise in wässriger Lösung polymer. In organischen Lösungsmitteln sind auch Cuprohalogenide und Silberhalogenide polymolekular. Verschiedene Halogenide von Alkalimetallen zeigen in Äthylalkohol, normalem Propylalkohol und Amylalkohol Tendenz zur Bildung polymerer Moleküle und haben in Essigsäure doppeltes Molekulargewicht. Ebenso ist Chlorwasserstoff in Ameisensäure bimolekular. In Schwefeldioxydlösung zeigen eine Reihe von Halogeniden ebenfalls komplexe Moleküle.

Demnach haben Halogenide allgemein die Fähigkeit sich zu polymerisieren.

Es läßt sich bei einigen Elementen nachweisen, daß ihre von verschiedenen Wertigkeitsstufen sich ableitenden binären Halogenide die Eigenschaft haben, sich unter Bildung von Halogenosalzen zu verbinden.

$TlCl_3 \cdot 3\ TlCl$, ($TlBr_3$, TlBr.)

Ihre Zusammensetzung läßt erkennen, daß sie wie andere Halogenosalze z. B. $TlBr_3 + 3\ BrTl$ im Sinne folgender Formel entstanden sind:

Br· ·BrTl
Br·Tl·BrTl
Br· ·BrTl

Vereinigen sich aber die von verschiedenen Valenzstufen desselben Elementes derivierenden Halogenide zu Halogenosalzen, so ist zu erwarten, daß sich auch Moleküle desselben Halogenids miteinander verbinden werden. Demnach zwei Moleküle $FlCl_3$ nach folgender Formel

Cl ·Cl
ClFe·ClFe
Cl ·Cl

Das bimolekulare Ferrichlorid muß also als das Ferrisalz der Hexachloroferrosäure aufgefaßt werden. Es ist somit die Polymerisation der Halogenide weiter nichts, als eine Halogenosalzbildung zwischen gleichartigen Molekülen, und die polymeren Halogenide kann man deshalb auch als „Autohalogenosalze“ bezeichnen.

Einige Elemente zeichnen sich ganz besonders durch die Fähigkeit aus, Halogenosalze bilden zu können, die sich von polymeren Halogenosäureanhydriden ableiten, so z. B. Quecksilber, dessen Chlorid vorzugsweise Chlorosalze von folgender Typenformel gibt:

Hg_2Cl_5R; $Hg_3Cl_8R_2$; $Hg_5Cl_{11}R$ u. s. w.

Bei dem Molybdochlorid oder Chloromolybdänchlorid (Mo_3Cl_6), welches trimolekular ist, werden von den sechs Chloratomen beim Behandeln mit verdünntem Alkali nur zwei durch Hydroxyd ersetzt, und es erscheint deshalb wahrscheinlich, daß die vier weniger reaktionsfähigen Chloratome am Aufbau des komplexen Radikals beteiligt sind, während die beiden reaktionsfähigen nicht daran teilnehmen. Das Chloromolybdänchlorid kann nun als Anhydrid einer Chlorosäure wirken, indem es sich mit zwei

Molekülen Alkalichlorid verbindet und dabei in Salze von der Formel $(Mo_3Cl_8)R_2$ übergeht.

Von den bimolekularen Trihalogeniden $(SbX_3)_2$, $(BiX_3)_2$, $(AsX_3)_2$ leiten sich folgende Halogenosalztypen ab:

$$(RX_3)_2 \cdot XMe \text{ und } (RX_3)_2 \cdot 3\,XMe.$$

Anscheinend fehlen die Zwischenglieder $(RX_3)_2 \cdot 2\,XMe$, weil diese Glieder allgemein als $RX_3 \cdot XMe$ formuliert werden.

Derartige Verbindungen sind:

$$(SbCl_4)Rb;\ (SbCl_4)H \cdot Clim;\ (BiCl_4)[Sb(C_2H_5)_4].$$

Verdoppeln wir die Formeln dieser Verbindungen, so werden sie normale Glieder folgender Reihe von Halogenosalztypen:

$$(RX_3)_2 \cdot XMe;\ (RX_3)_2 \cdot 2\,XMe;\ (RX_3)_2 \cdot 3\,XMe.$$

Alkali- und Erdalkalimetalle, ferner einige andere Elemente und komplexe Radikale mit Ammonium ähnlichen Eigenschaften bilden Polyhalogenide, d. h. Verbindungen, die auf eine Valenz der positiven Radikale nicht nur ein, sondern mehrere Halogenatome enthalten.

Als Beispiel dienen die Trihalogenide $K(JCl_2)$, KJ_3, $Rb(BrCl_2)$ und Pentahalogenide $Si(JCl_4) + H_2O$; $Na(JCl_4)$. Ferner sind eine große Anzahl von Polyhalogenosalzen organischer Basen bekannt. Man nimmt heute allgemein an, daß in den Polyhalogeniden Molekülverbindungen vorliegen.

Anstatt, wie bei den bisher betrachteten Verbindungen, nur gleichartige Halogenide zusammentreten, können sich auch verschiedenartige Halogenide zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen, so z. B. Bromide mit Chloriden, Jodide mit Bromiden u. s. w. Hierdurch entstehen die sogenannten Mischsalze. Das sind Halogenosalze, deren Säureradikale verschiedene Halogene enthalten.

Alle bisher ausgeführten Untersuchungen über Halogenosalze haben die Richtigkeit der Wernerschen Anschauungen immer und immer wieder bewiesen. Auch die Resultate meiner Studien schließen sich dem vollständig an.

Allgemeiner Teil.

Von den von mir dargestellten Hexahalogenosalzen sind bisher nur wenige, nämlich die Hexachloro- und Bromosalze des Aniliniums, Chinoliniums und Pyridiniums von Viktor Lenher[1]) beschrieben worden. Systematische Untersuchungen auf dem von mir bearbeiteten Gebiete fehlten bisher ganz.

Die wenigen von Lenher gemachten Angaben stelle ich im experimentellen Teile mit meinen Befunden zusammen.

Allgemein zusammenfassend habe ich über die Darstellung und Eigenschaften der von mir erhaltenen Halogenosalze folgendes mitzuteilen.

Die Bereitung der Verbindungen erfolgte so, daß man eine halogenwasserstoffhaltige Lösung von reinem Tellurdioxyd — in dieser sind bekanntlich die Verbindungen H_2TeCl_6 bezw. H_2TeBr_6 enthalten — von bekanntem Gehalte mit ebenfalls dem Gehalte nach bekannten Lösungen der Ammoniumhalogenide bei gewöhnlicher Temperatur vereinigte. In einigen wenigen Fällen — ich werde im experimentellen Teil noch ausführlich darauf zurückkommen — war das Reaktionsprodukt ein Öl, das aber schnell beim Reiben mit einem Glasstabe kristallinisch erstarrte oder mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt unter der Mutterlauge in Lösung ging und sich dann kristallinisch ausschied. In allen anderen Fällen gelang es bei geeigneter Konzentration der miteinander reagierenden Komponenten leicht, direkt oder schon nach kurzer Zeit kristallinische Niederschläge zu erhalten. Es kam allerdings auch vor, daß man Tage lang warten mußte, ehe das Halogenosalz sich aus der Lösung ausschied.

Daß zur Bildung dieser Anlagerungsverbindungen ein Überschuß des Wasserstofftellurhalogenids nötig ist, haben die Versuche von Hans Micheler bereits gezeigt. Auch ich fand, daß es im allgemeinen genügt, $^1/_2$ bis $^3/_4$ mehr als die berechnete Menge anzuwenden; als weitere Bedingung für die Erzielung reiner Niederschläge ist die zu beobachten, daß genügend

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. **22** (1900), 136.

Halogenwasserstoffsäure zugegen ist, damit Abscheidung von telluriger Säure verhindert wird. Die Erscheinungen, die bei der Bildung der Anlagerungsverbindungen auftraten, und die speziellen Arbeitsmethoden werden im experimentellen Teil besprochen werden.

War schon die Darstellung der Halogenosalze des öfteren mit Schwierigkeiten verbunden, so erschien es zunächst fast aussichtslos, die Verbindungen durch Umkristallisieren reinigen zu können. Sie erwiesen sich als sehr empfindlich gegen verdünnte Chlor- bezw. Bromwasserstoffsäure und konnten unzersetzt aus solchen Lösungen, die man, um überhaupt Abscheidungen zu erhalten, stark einkochen mußte, nicht zurückgewonnen werden, denn diese Kristallisationen waren bedeutend unreiner, als die ursprünglich abgeschiedenen Substanzen, nach kurzem Aufbewahren an der Luft mit telluriger Säure bedeckt und schon nach wenigen Stunden vollständig zersetzt. Weiter angestellte Versuche lehrten, daß als einziges Lösungsmittel, aus dem sich die Anlagerungsverbindungen unzersetzt wieder ausscheiden, nur die entsprechende konzentrierte Halogenwasserstoffsäure Verwendung finden könnte. Da aber das Arbeiten mit diesen starken Säuren manche Übelstände mit sich bringt, wurde ein Verfahren benutzt, dessen sich A. Gutbier schon früher bei seinen Arbeiten über die Halogenosalze der Platinmetalle bei leicht zersetzlichen Substanzen oftmals mit Vorteil bedient hatte: Die beim Vermischen der gelösten Komponenten erhaltenen Abscheidungen wurden unter der Mutterlauge erhitzt und durch vorsichtigen Zusatz der entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffsäure zur klaren Lösung gebracht. Man überließ die Filtrate der freiwilligen Kristallisation, bezw. impfte sie, wie im experimentellen Teile des öfteren erwähnt werden wird, mit einem kleinen, zurückbehaltenen Kriställchen. Auf diese Weise gelang es auch, die Hexahalogenotellureate des Äthylendiammoniums und Propylendiammoniumhexabromotellureat in haltbarem Zustande zu bereiten, deren Gewinnung H. Micheler früher oft, aber immer vergeblich versucht hatte. Das entsprechende Chlorosalz des Propylendiammoniums konnte dagegen auch mit Hilfe dieses Verfahrens, das beim β-Naphtylammoniumhexachlorotellureat ebenfalls versagte, nicht analysenrein erhalten werden.

Die Halogenosalze zeichnen sich durch Glanz und prachtvolle Farbe aus. Die Chlorosalze sind gelb, lassen das Licht unter dem Mikroskope gelb durchscheinen und liefern beim Zerreiben gelbe Pulver. Die Bromosalze sind rot, scheinen rot durch und lassen sich auch zu roten Pulvern verreiben. Sie sind wasserfrei, zum größten Teile an der Luft beständig und konnten lufttrocken analysiert werden.

Gegen Wasser zeigen alle diese Anlagerungsverbindungen das gleiche Verhalten, wie die von H. Micheler beschriebenen. Sie lösen sich in sehr geringen Mengen Wasser teils schon bei gewöhnlicher Temperatur, immer aber beim Erwärmen klar zu sehr schwach gelben, vielfach auch farblosen Flüssigkeiten auf und werden durch den geringsten Überschuß dieses Lösungsmittels schnell und vollständig unter Abscheidung von telluriger Säure zerlegt. Daß die Zersetzung der Chlorosalze schneller erfolgt, als die der Bromoverbindungen, wurde auch hier wieder beobachtet.

Die Produkte sind, wie schon kurz erwähnt, gegen die entsprechenden verdünnten Halogenwasserstoffsäuren sehr empfindlich. Es entstehen wohl klare, aber nur schwach farbige, meist gelbliche Lösungen, die schon durch wenige Tropfen Wasser vollständig entfärbt werden, und bei Gegenwart eines Überschusses des Lösungsmittels auch direkt farblose Flüssigkeiten. Es tritt also hier bereits Zersetzung ein, bedingt durch den Wassergehalt der verdünnten Säuren. Kocht man solche Lösungen ein, so färben sie sich nach und nach tiefer, die Kristallisationen jedoch, die sich dann beim Abkühlen ausscheiden, sind, wie schon die Betrachtung der Produkte unter dem Mikroskope lehrt, nicht einheitlich. Das Verhalten derartiger Präparate an der Luft wurde oben schon geschildert.

96 %iger Alkohol ruft bei gewöhnlicher Temperatur weitgehende Zersetzung unter Abscheidung von telluriger Säure hervor. In der Siedehitze entstehen mit wenig Alkohol farblose bezw. ganz schwach gelbe klare Lösungen.

Herr Professor Dr. H. Lenk war, wofür ihm auch an dieser Stelle verbindlichster Dank ausgesprochen sei, wiederum so freundlich, die Präparate kristallographisch zu untersuchen. Wir verdanken ihm die im experimentellen Teile gebrachten, diesbezüglichen Angaben und folgenden allgemeinen Bericht:

„Von den übersandten Tellureatpräparaten mußte ich bei der ersten Sichtung zunächst von Chlorosalzen die Äthylendiammonium-, Dimethyl- und Äthylaniliniumverbindung, von Bromosalzen die Äthylendiammonium-, Dimethylanilinium-, α-Picolinium-, Chinolinium-, Benzyl- und β-Naphtylammoniumverbindung ausscheiden, weil hiervon nur winzig feine, filzige, schuppige oder körnige Kristallaggregate vorlagen, denen Einzelindividuen sich ob ihrer Kleinheit selbst der mikroskopischen Untersuchung entzogen.

Leider ist es auch von den übrigen Kristallisationen wegen mangelhafter Ausbildung sowie sehr kleiner Dimensionen — gut entwickelte Kriställchen erreichen durchschnittlich nur wenige Zehntelmillimeter — in den meisten Fällen mit absoluter Sicherheit nicht bestimmbar, ob sie dem rhombischen oder dem monoklinen Systeme angehören. Immerhin dürfte es als ein sehr bemerkenswertes Ergebnis der Untersuchung anzusehen sein, daß im Gegensatze zu den mir früher übersandten Platineaten, Irideaten und Osmeaten unter den vorliegenden Tellureaten keine einzige regulär kristallisierende Verbindung sich findet, daß sie vielmehr alle den auch bei jenen Salzen bereits konstatierten Typus von Täfelchen oder Leistchen mit bald mehr rhombischem, bald mehr monoklinem Habitus zeigen.

Vorbehaltlich näherer Untersuchungen an größeren Kristallen, die voraussichtlich in erster Linie von den Hexachlorotellureaten des Methylaniliniums, p-Toluidiniums, Xylidiniums — (1, 2, 4) und — (1, 4, 5) sowie des α-Naphtylammoniums, und von den Hexabromotellureaten des Methylaniliniums, Xylidiniums — (1, 2, 4) und — (1, 3, 4), sowie des Pyridiniums zu erhalten sein dürften, möchte ich erklären

für rhombisch: Anilinium-, Methyl- und Diäthylanilinium-, o-Toluidinium-, Xylidinium- (1, 2, 4), Pyridinium- und Benzyläthylammoniumhexachlorotellureat, sowie Propylendiammonium-, Anilinium-, Äthyl- und Diäthylanilinium-, p-Toluidinium-, Benzyläthyl- und α-Naphtylammoniumhexabromotellureat;

für monoklin: m- und p-Toluidinium-, Xylidinium- (1, 4, 5)-, Chinolinium- und α-Naphtylammoniumhexachlorotellureat, so-

wie Methylanilinium-, o- und m-Toluidinium- und Xylidinium-(1,2,4), — (1,3,4) —, (1,4,5) hexabromotellureat;

für zweifelhaft (ob rhombisch oder monoklin): Xylidinium-(1,3,4) und Pyridiniumhexabromotellureat und das Chlorosalz des Benzylammoniums".

Experimenteller Teil.

A. Ausgangsmaterialien.

Das einfachste Verfahren zur Gewinnung von H_2TeCl_6 bezw. H_2TeBr_6 ist das, daß man das Dioxyd TeO_2 in der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure auflöst. Infolgedessen wurde zur Reindarstellung der Ausgangsmaterialien folgender Weg eingeschlagen:

Man oxydierte fein gepulvertes Rohtellur, das von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen worden war, mit Salpetersäure zum Dioxyd, das auf dem Wasserbade von der überschüssigen Salpetersäure befreit wurde. Man löste den Rückstand in Salzsäure und fällte aus dem Filtrat die Hauptmenge des Tellurs durch gasförmiges Schwefeldioxyd in der Siedehitze wieder aus. Das säurefrei gewaschene Pulver wurde zunächst nach dem Verfahren von L. Staudenmaier[1]) unter Beobachtung aller der von A. Gutbier und seinen Mitarbeitern beschriebenen Vorsichtsmaßregeln in Tellursäure übergeführt und durch wiederholtes Umfällen mit Salpetersäure, dann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und schließlich nach und nach auf höhere Temperatur erhitzt. So gewann man wieder Dioxyd, das nun in geräumigen Porzellanschiffchen in Jenaer Glasröhren durch gereinigten Wasserstoff reduziert wurde.

Es ist bekannt, daß bei dieser Operation ein Teil des Tellurs sich verflüchtigt, und so findet man das Metall nach dieser Behandlung teils in prächtigen glänzenden Nadeln, die sich an den Wandungen der Glasröhre und den Rändern der Porzellanschiffchen festsetzen, teils in Form von kleinen Kügelchen wieder.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **10** (1896), 189.

Das Material wurde sehr fein gepulvert und wiederum in Tellursäure übergeführt, die man nach der üblichen sorgfältigen Reinigung 12 mal unter Störung der Kristallisation aus Wasser umkristallisierte. Die Masse wurde schließlich noch einmal auf dem Wasserbade scharf getrocknet und dann abermals im Wasser gelöst. Man überließ die Filtrate der freien Kristallisation und nahm von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen klaren Kristalle heraus. Sie waren frei von Salpetersäure.

Die lufttrockenen Kristalle wurden schließlich durch vorsichtige Temperatursteigerung entwässert und dann in Dioxyd verwandelt, das man analysierte und als rein erkannte.

Die konzentrierten Lösungen dieses Präparates in Chlor- bezw. Bromwasserstoffsäure dienten als Ausgangsmaterialien. Ihr Tellurgehalt wurde nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren festgestellt.

Die organischen Basen waren von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogen, und aus ihnen wurden die Halogenosalze kurz vor dem Gebrauche frisch dargestellt.

B. Analytische Methoden.

V. Lenher und A. W. Homberger[1]) haben vor einiger Zeit ein Verfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Tellurs ausgearbeitet, das sich auch im Erlanger Laboratorium vorzüglich bewährt hat.

Sie gehen dabei von der Beobachtung aus, daß durch ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Hydraziniumchlorid das Tellur in salzsaurer Lösung vollständig und außerordentlich schnell reduziert und ausgeschieden wird.

V. Lenher und A. W. Homberger geben in ihrer Vorschrift an, daß ein gewisser Überschuß von Hydraziniumchlorid vorhanden sein muß, um einwandfreie Resultate zu erhalten. Dies fand auch ich bei meinen Versuchen bestätigt. Ich verfuhr dabei nach der folgenden Vorschrift:

Die konzentrierte Lösung der Tellurverbindung in ungefähr 10 prozentiger Salzsäure wird bei Siedehitze mit 15 ccm gesättigter Schwefeldioxydlösung, dann mit 10 ccm 15 prozent. wässrigen Hydraziniumchlorid und schließlich abermals mit 25 ccm der

[1]) J. Americ. Soc. 30 (1908), 387.

Schwefeldioxydlösung vermischt. Man hält das Reaktionsgemisch im Sieden, bis sich der Niederschlag in gut auswaschbarer Form abgeschieden hat, was nach höchstens 5 Minuten der Fall ist. Das Tellur wird säurefrei gewaschen, mit Alkohol vom Wasser befreit und schließlich bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die Reaktion nach diesem Verfahren findet außerordentlich schnell statt. Das durch die Schwefeldioxydlösung zunächst entstandene kolloide Tellur wird durch die Zugabe des Hydraziniumchlorids sofort zerstört, und der Niederschlag setzt sich sehr schnell zu Boden.

Zum Abfiltrieren und Wägen benutzte ich den Neubauer-Tiegel, der mir immer Filtrate lieferte, die absolut frei waren von wägbaren Tellurmengen.

Bei einzelnen Analysen wurde der Halogengehalt der betreffenden Verbindung durch Titration mit $^{n}/_{10}$-Silbernitratlösung in weinsaurer Lösung nach Volhard ausgeführt. Diese Methode hat schon Lenher benutzt und ausführlich beschrieben, sodaß ich auf seine Originalabhandlung verweisen kann.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der bekannten Methode von Dumas ausgeführt.

C. Chlorosalze.

1. Aniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH_3]_2TeCl_6$.

Von Lenher als leichtes, gelbes, kristallinisches Pulver erhalten.

Die Komponenten vereinigen sich zu einem gelblichen Niederschlage, der nach dem Umkristallisieren in zart gelben, feinen, verfilzten Nadeln vorliegt. Man erkennt unter dem Mikroskope winzige, leistenförmige Kriställchen von kräftiger Licht- und schwacher Doppelbrechung. Zersetzung der kleinen Kristalle wurde bei mehrwöchentlichem Aufbewahren an der Luft nicht beobachtet.

1. 0,1633 g Sbst. gaben 0,0407 g Te.
2. 0,0936 g Sbst. gaben 0,0226 g Te.
3. 0,1822 g Sbst. gaben 0,0451 g Te.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2TeCl_6$:	Gefunden:		
	1.	2.	3.
Te 24,13	24,92	24,15	24,75 %

2. Methylaniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3]_2TeCl_6$.

Scheidet sich beim Zusammenbringen der Komponenten sogleich als kristallinischer, gelber Niederschlag ab und stellt in gereinigtem Zustande gelbe, tafelförmige, häufig schuppig verwachsene Kriställchen von mäßiger Licht- und kräftiger Doppelbrechung dar. Sie zeigen auch bei längerem Aufbewahren an der Luft keine Zersetzungserscheinungen.

1. 0,1830 g Sbst. gaben 0,0428 g Te.
2. 0,2420 g Sbst. gaben 0,0543 g Te.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$:	Gefunden:	
	1.	2.
Te 22,91	23,38	22,43 %

3. Dimethylaniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot (CH_3)_2]_2TeCl_6$.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten tritt sogleich eine gelbe, ölige Abscheidung auf, die nach und nach kristallinisch erstarrt, beim Reiben sogleich fest wird, beim Erwärmen unter der Mutterlauge in Lösung geht und sich beim Abkühlen wieder als Öl absetzt. Man klärt die Flüssigkeit unter Umschütteln und vorsichtigem Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol und überläßt das Filtrat der Abkühlung. Nach wenigen Stunden sind derbe und dickfaserige, gelbe Kristalle abgeschieden, die sich an der Luft aufbewahren lassen, ohne Zersetzung zu erleiden.

0,2244 g Sbst. gaben 0,0479 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te 21,81	21,35 %

4. Äthylaniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_2H_5]_2TeCl_6$.

Wird direkt als gelber, kristallinischer Niederschlag gewonnen, scheidet sich aber beim Umkristallisieren zunächst als Öl aus, das nach und nach von selbst beim Reiben oder starkem Schütteln sogleich kristallinisch erstarrt. Es empfiehlt sich, der

Flüssigkeit einige Tropfen Alkohol zuzusetzen, der die Bildung der öligen Abscheidung verhindert und zum Entstehen reinerer Kristallisationen Veranlassung gibt. Auf diese Weise wurden zarte, gelbe, an der Luft lange Zeit beständige Blättchen erhalten.

1. 0,1741 g Sbst. gaben 0,0383 g Te.
2. 0,1809 g Sbst. gaben 0,0400 g Te.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$:	1.	2.
Te 21,81	22,00	22,11 %.

5. Diäthylaniliniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot (C_2H_5)_2]_2TeCl_6$.

Die Anlagerungsverbindung setzt sich als gelbe, ölige Fällung ab, die nach längerer Zeit kristallinisch erstarrt und beim Reiben sogleich fest wird. Beim Umkristallisieren wird wiederum zunächst ein Öl erhalten, das man mit einem zurückbehaltenen Kriställchen impfen oder auch der freiwilligen Erstarrung überlassen kann. Besser ist es, während des Umkristallisierens einige Tropfen Alkohol zuzugeben und das Filtrat mit einem Kriställchen zu impfen. Man erhält gelbe, parallel gewachsene, dichte Aggregate von sehr kleinen, gestreckten, manchmal ungleich sechsseitig begrenzten Täfelchen, die starke Lichtbrechung und gerade Auslöschung aufweisen. Die Präparate zersetzen sich an der Luft nach einiger Zeit.

1. 0,1237 g Sbst. gaben 0,0252 g Te.
2. 0,2006 g Sbst. gaben 0,0404 g Te.
3. 0,1642 g Sbst. gaben 0,0332 g Te.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{20}H_{32}N_2TeCl_6$:	1.	2.	3.
Te 19,91	20,37	20,14	20,22 %.

6. o-Toluidiniumhexachlorotellureat. $[C_6H_4(CH_3) \cdot NH_3]_2TeCl_6$.

Aus den vermischten Lösungen der Komponenten setzen sich nach einiger Zeit Blättchen ab, die beim Umkristallisieren in gelben, leistenförmigen, gerade auslöschenden Kriställchen zurückgewonnen werden. Die gereinigten Produkte sind im allgemeinen an der Luft beständig; nur ein Präparat färbte sich nach einigen Tagen grünlich.

0,3021 g Sbst. gaben 0,0677 g Te.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te 22,91	22,41 %

7. m-Toluidiniumhexachlorotellureat, $[C_6H_4(CH_3)\cdot NH_3]_2TeCl_6$.

Kristallisiert ebenfalls erst nach einiger Zeit aus und liegt nach der Reinigung in ziemlich derben, gelben Kriställchen mit recht starker Licht- und Doppelbrechung vor. Die Präparate wurden bei längerem Aufbewahren an der Luft trübe.

1. 0,1001 g Sbst. gaben 0,0226 g Te.
2. 0,1711 g Sbst. gaben 7,8 ccm N (15°; 751 mm).

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$:	Gefunden: 1.	2.
Te 22,91	22,58	— %
N 5,04	—	5,34 %

8. p-Toluidiniumhexachlorotellureat, $[C_6H_4(CH_3)\cdot NH_3]_2TeCl_6$.

Auch hier tritt Abscheidung aus den vermischten Lösungen der Komponenten erst nach einiger Zeit ein. Der Niederschlag liefert beim Umkristallisieren prachtvoll gelbe, dick leistenförmige Kristalle, die sich beim Aufheben an der Luft meist etwas grünlichgelb färben.

0,0748 g Sbst. verbrauchten 8,16 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Cl 38,24	38,68 %

9. Xylidinium-(1, 2, 4)-hexachlorotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2\cdot NH_3]_2TeCl_6$.

Kristallisiert nach längerem Stehen der vermischten Lösungen aus und stellt im gereinigten Zustande prachtvoll glänzende, gelbe, langgestreckte Prismen dar, die bisweilen zahnstocherartig zugespitzt sind und gerade Auslöschung aufweisen. Die Präparate sind an der Luft im allgemeinen recht beständig; einige nahmen jedoch nach relativ kurzer Zeit oberflächlich Grünfärbung an.

1. 0,0793 g Sbst. verbrauchten 7,96 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
2. 0,1114 g Sbst. verbrauchten 11,2 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$:	Gefunden: 1.	2.
Cl 36,40	35,60	35,65 %

10. Xylidinium-(1, 3, 4)-hexachlorotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3]_2TeCl_6$.

Die Komponenten vereinigen sich zu einem bräunlich gelben Niederschlage, der beim Umkristallisieren braungelbe Täfelchen und Nadeln liefert. Die Kristalle zeigen gerade Auslöschung und sind an der Luft recht beständig.

1. 0,2206 g Sbst. gaben 0,0472 g Te.
2. 0,1783 g Sbst. verbrauchten 18,0 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
3. 0,0764 g Sbst. gaben 3,2 ccm N (17°; 742 mm).

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Te 21,81	21,40	—	— %
Cl 36,40	—	35,80	— %
N 4,79	—	—	4,81 %

11. Xylidinium-(1, 4, 5)-hexachlorotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3]_2TeCl_6$.

Scheidet sich nach und nach in kristallisierter Form ab und bildet in reinem Zustande glänzende, gelbe Täfelchen und Leistchen, die bald trübe werden und sich nach einiger Zeit mit einem Beschlage von telluriger Säure überziehen.

0,1202 g Sbst. gaben 0,0253 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te 21,81	21,05 %

12. Pyridiniumhexachlorotellureat, $[C_5H_5 \cdot NH]_2TeCl_6$.

Von Lenher in Form sehr kleiner, gelber, isometrischer Kristalle gewonnen.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten tritt sofort ein Niederschlag auf, der beim Umkristallisieren in leuchtend gelben, dünnen Täfelchen oder schwachen Leistchen erhalten wird. Die Kristalle sind sechsseitig umgrenzt und zeigen gerade Auslöschung, mäßige Licht- und starke Doppelbrechung. Sie sind beim Aufbewahren an der Luft beständig.

1. 0,1678 g Sbst. gaben 0,0428 g Te.
2. 0,1621 g Sbst. gaben 0,0410 g Te.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{12}N_2TeCl_6$:	1.	2.
Te 25,48	25,50	25,30 %

13. α-Picoliniumhexachlorotellureat, $[C_5H_4(CH_3)\cdot NH]_2TeCl_6$.

Wird direkt als kristallinischer Niederschlag gewonnen und scheidet sich beim Umkristallisieren in lebhaft gelben, glänzenden, dünnen Prismen aus. Die Präparate waren an der Luft beständig.

1. 0,1415 g Sbst. verbrauchten 16,12 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
2. 0,1608 g Sbst. gaben 7,6 ccm N (15°; 751 mm).

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{12}H_{16}N_2TeCl_6$:	1.	2.
Cl 40,26	40,39	— %
N 5,30	—	5,53 %

14. Chinoliniumhexachlorotellureat, $[C_9H_7\cdot NH]_2TeCl_6$.

Von Lenher in Gestalt sehr kleiner, gelber Kristalle erhalten.

Die Anlagerungsverbindung setzt sich als kristallinischer Niederschlag ab und wird beim Umkristallisieren in schön gelben, mäßig lichtbrechenden Prismen mit schiefer Auslöschung gewonnen. Die Kristalle können lange Zeit an der Luft aufbewahrt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

1. 0,2169 g Sbst. verbrauchten 21,7 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.
2. 0,1683 g Sbst. verbrauchten 16,8 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{18}H_{16}N_2TeCl_6$:	1.	2.
Cl 35,44	35,48	35,40 %

15. Äthylendiammoniumhexachlorotellureat, $[C_2H_4\cdot N_2H_6]TeCl_6$.

Bei gewöhnlicher Konzentration findet keine Abscheidung statt. Nach einiger Zeit jedoch kristallisieren dicke Niederschläge aus, die in gereinigtem Zustande gelbe gedrungene Nadeln darstellen. Die Kristalle werden beim Aufbewahren

an der Luft trübe und zersetzen sich nach einiger Zeit vollständig.

1. 0,1236 g Sbst. gaben 0,0384 g Te.

2. 0,0612 g Sbst. verbrauchten 9,18 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_2H_{10}N_2TeCl_6$:	1.	2.
Te 31,69	31,07	— %
Cl 52,88	—	53,19 %

16. Benzylammoniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_3]_2TeCl_6$.

Erscheint zunächst als gelbes Öl, das nach einiger Zeit von selbst, beim Reiben oder starkem Schütteln fast augenblicklich kristallinisch erstarrt. Man setzt beim Umkristallisieren einige Tropfen Alkohol zu und läßt das Filtrat stehen, oder man impft es mit einem zurückbehaltenen Kriställchen. Die Verbindung bildet in reiner Form leuchtend gelbe Aggregate von lamellaren oder prismatisch ausgebildeten Kriställchen mit schwacher Lichtbrechung, kräftiger Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Die Präparate färben sich nach einigen Tagen an der Luft lichtgelbgrün.

0,1521 g Sbst. verbrauchten 16,2 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{14}H_{20}N_2TeCl_6$:	
Cl 38,24	37,77 %

17. Benzyläthylammoniumhexachlorotellureat, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot C_2H_5]_2TeCl_6$.

Die Komponenten liefern beim Vermischen eine ölige Abscheidung, die bald kristallinisch erstarrt und unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol gereinigt wird. Das Filtrat wird mit einem zurückbehaltenen Kriställchen geimpft und setzt glänzende, gelbe, sternförmig verwachsene Prismen mit gerader Auslöschung ab. Die Kristalle nehmen an der Luft nach einiger Zeit oberflächlich grüngelbe Färbung an.

0,1184 g Sbst. verbrauchten 11,72 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{18}H_{28}N_2TeCl_6$:	
Cl 34,73	35,10 %

18. α-Naphtylammoniumhexachlorotellureat, $[C_{10}H_7 \cdot NH_3]_2TeCl_6$.

Wird direkt kristallinisch gefällt und stellt gereinigt grünlichgelbe Nadeln dar. Alle Präparate waren nach mehrtägigem Aufbewahren an der Luft vollständig zersetzt.

0,1225 g Sbst. gaben 4,8 ccm N (19°; 737 mm).

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
N 4,45	4,44 %.

D. Bromosalze.

1. Aniliniumhexabromotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Von Lenher in Gestalt roter, monokliner Tafeln erhalten.

Die Komponenten vereinigen sich zu einer kristallinischen Abscheidung, die nur bei größerer Konzentration sofort eintritt und nach dem Umkristallisieren in zarten, roten Kristallen vorliegt. Man erkennt unter dem Mikroskope winzige, filzartig verwachsene Prismen, die meist geradflächige, bisweilen auch schiefe Endigung und mäßige Lichtbrechung, sowie äußerst schwache Doppelbrechung aufweisen. Zersetzung der kleinen Kristalle wurde bei mehrwöchentlichem Aufbewahren an der Luft nicht beobachtet.

1. 0,1048 g Sbst. gaben 0,0172 g Te.
2. 0,1322 g Sbst. gaben 0,0218 g Te.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2TeBr_6$:	Gefunden: 1.	2.
Te 16,03	16,41	16,49 %.

2. Methylaniliniumhexabromotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3]_2TeBr_6$.

Scheidet sich beim Zusammenbringen der Komponenten vorübergehend als Öl aus, das schnell kristallisiert, und stellt in gereinigtem Zustande lebhaft glänzende, rote Täfelchen von schaligem Bau dar. Die Präparate zeigen auch bei längerem Aufbewahren an der Luft keine Zersetzungserscheinungen.

0,1831 g Sbst. gaben 0,0285 g Te.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te 15,49	15,56 %

3. Dimethylaniliniumhexabromotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot (CH_3)_2]_2TeBr_6$.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten tritt sogleich eine rote, ölige Abscheidung auf, die bei Gegenwart einiger Tropfen Alkohol geschüttelt kristallinisch erstarrt. Man fügt beim Umkristallisieren etwas Alkohol hinzu und impft das Filtrat mit einem zurückbehaltenen Kriställchen. Nach kurzer Zeit sind hellrote, kleine Platten abgeschieden, die sich an der Luft aufbewahren lassen, ohne Zersetzung zu erleiden.

1. 0,3410 g Sbst. gaben 0,0492 g Te.
2. 0,2480 g Sbst. gaben 0,0354 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	Gefunden: 1.	2.
Te 14,98	14,43	14,28 %

4. Äthylaniliniumhexabromotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_2H_5]_2TeBr_6$.

Wird als rotes Öl gewonnen, das beim Schütteln fest wird. Es empfiehlt sich auch hier, der Flüssigkeit beim Umkristallisieren einige Tropfen Alkohol zuzusetzen. Das Filtrat scheidet nach einiger Zeit bräunlichrote, lebhaft glitzernde Täfelchen aus, die an der Luft lange Zeit beständig sind.

0,1707 g Sbst. gaben 0,0247 g Te.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te 14,98	14,47 %

5. Diäthylaniliniumhexabromotellureat, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot (C_2H_5)_2]_2TeBr_6$.

Die Anlagerungsverbindung setzt sich als rote, ölige Fällung ab, die nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt und beim Reiben oder starkem Schütteln schnell fest wird. Die Flüssigkeit wird unter Erwärmen durch Zusatz von Alkohol geklärt. Am anderen Morgen finden sich im Filtrate prächtig glitzernde rote Kriställchen vor, die sich unter dem Mikroskope als rechtwinklig begrenzte, meist gerade auslöschende Täfelchen erkennen lassen.

Die Präparate sind an der Luft länger haltbar, als das entsprechende Chlorosalz.

0,2800 g Sbst. ergaben 0,0383 g Te.

Berechnet für $C_{20}H_{32}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te 14,05	13,68 %

6. o-Toluidiniumhexabromotellureat, $[C_6H_4(CH_3)\cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Aus den vermischten Lösungen der Komponenten setzt sich nach einiger Zeit ein kristallinischer Niederschlag ab, der beim Umkristallisieren in bräunlichroten flachen Leistchen mit schiefer Endigung, schwacher Lichtbrechung, äußerst starker Doppelbrechung und gerader Auslöschung zurückgewonnen wird. Die Präparate sind an der Luft beständig.

1. 0,1869 g Sbst. verbrauchten 13,52 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
2. 0,1881 g Sbst. verbrauchten 13,7 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$:	Gefunden: 1.	2.
Br 58,25	57,82	58,22 %

7. m-Toluidiniumhexabromotellureat, $[C_6H_4(CH_3)\cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Kristallisiert ebenfalls erst nach einiger Zeit aus und liegt nach der Reinigung in prächtig glänzenden, roten, scharf ausgebildeten Kriställchen vor. Die Präparate änderten sich beim Aufbewahren an der Luft nicht.

0,2448 g Sbst. gaben 0,0378 g Te.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te 15,49	15,44 %

8. p-Toluidiniumhexabromotellureat, $[C_6H_4(CH_3)\cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Auch hier tritt Abscheidung aus den vermischten Lösungen der Komponenten erst nach einiger Zeit ein. Der Niederschlag liefert beim Umkristallisieren prachtvoll glänzende, winzig kleine, verfilzte Leistchen mit gerader Auslöschung. Die Kristalle sind an der Luft lange Zeit beständig.

0,1644 g Sbst. gaben 0,0245 g Te.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$:	
Te 15,49	14,90 %.

9. Xylidinium-(1, 2, 4)-hexabromotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Bildet sich sogleich als kristallinischer Niederschlag und stellt im gereinigten Zustande prachtvoll rotbraune, glänzende Täfelchen dar. Die Präparate sind an der Luft recht beständig.

1. 0,1928 g Sbst. gaben 0,0296 g Te.
2. 0,1364 g Sbst. gaben 0,0215 g Te.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	1.	2.
Te 14,98	15,35	15,76 %.

10. Xylidinium-(1, 3, 4)-hexabromotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Die Komponenten vereinigen sich zu einer kristallinischen Abscheidung, die beim Umkristallisieren schön glitzernde, rote Täfelchen mit schiefer Auslöschung liefert. Die Kristalle erleiden beim Aufbewahren an der Luft keine Zersetzung.

0,1452 g Sbst. gaben 0,0205 g Te.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	
Te 14,98	14,12 %.

11. Xylidinium-(1, 4, 5)-hexabromotellureat, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Scheidet sich nach und nach in kristallisierter Form ab und bildet in reinem Zustande kleine, braunrote, stark licht- und doppelbrechende Leistchen, die beim Aufbewahren an der Luft keine Zersetzungserscheinungen aufweisen.

0,1924 g Sbst. gaben 0,0278 g Te.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{16}H_{24}N_2TeBr_6$:	
Te 14,98	14,45 %.

12. Pyridiniumhexabromotellureat, $[C_5H_5 \cdot NH]_2TeBr_6$.

Von Lenher in Form kleiner, schön roter Kristalle gewonnen.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten tritt sofort ein Niederschlag auf, der beim Umkristallisieren in leuchtend roten, gedrungenen Leistchen und Täfelchen erhalten wird. Sie sind beim Aufbewahren an der Luft beständig.

1. 0,1150 g Sbst. gaben 0,0191 g Te.
2. 0,1088 g Sbst. gaben 0,0185 g Te.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{10}H_{12}N_2TeBr_6$:	1.	2.
Te 16,62	16,61	17,00 %.

13. α-Picoliniumhexabromotellureat, $[C_5H_4(CH_3)\cdot NH]_2TeBr_6$.

Wird direkt als kristallinischer Niederschlag gewonnen und scheidet sich beim Umkristallisieren in glänzenden, kleinen, roten Nädelchen ab. Die Präparate waren an der Luft beständig.

1. 0,2192 g Sbst. gaben 6,9 ccm N (15°; 751 mm).
2. 0,2051 g Sbst. verbrauchten 15,4 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{12}H_{16}N_2TeBr_6$:	1.	2.
N 3,52	3,68	— %.
Br 60,30	—	60,01 %.

14. Chinoliniumhexabromotellureat, $[C_9H_7\cdot NH]_2TeBr_6$.

Von Lenher in Gestalt sehr kleiner, roter Kristalle erhalten.

Die Anlagerungsverbindung setzt sich als kristallinischer Niederschlag ab und bildet gereinigt rote bis orangerote, winzige Kristallkörnchen, die an der Luft lange Zeit aufbewahrt werden können, ohne Zersetzung zu erleiden.

1. 0,1720 g Sbst. verbrauchten 11,8 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
2. 0,1097 g Sbst. verbrauchten 7,48 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.
3. 0,1261 g Sbst. verbrauchten 8,72 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{18}H_{16}N_2TeBr_6$:	1.	2.	3.
Br 55,30	54,83	54,49	55,27 %.

15. Äthylendiammoniumhexabromotellureat, $[C_2H_4 \cdot N_2H_6]TeBr_6$.

Aus den vermischten Lösungen der Komponenten kristallisiert sofort ein Niederschlag aus, der gereinigt prachtvoll glitzernde, rote Nädelchen darstellt. Die Präparate waren an der Luft sehr beständig.

0,3900 g Sbst. gaben 0,0734 g Te.

Berechnet für $C_2H_{10}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te 19,05	18,82%

16. Propylendiammoniumhexabromotellureat, $[C_3H_6 \cdot N_2H_6]TeBr_6$.

Wird sofort kristallinisch gefällt und stellt gereinigt schön glänzende, leuchtendrote, gerade auslöschende Täfelchen dar. Die Kristalle zeigen an der Luft keine Zersetzungserscheinungen.

0,1923 g Sbst. gaben 0,0346 g Te.

Berechnet für $C_3H_{12}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te 18,66	18,00%

17. Benzylammoniumhexabromotellureat, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Erscheint sofort als prächtig roter, kristallisierter Niederschlag. Die Verbindung bildet in gereinigter Form bräunlichrote, große, glänzende Blättchen. Sie sind an der Luft beständig.

0,1143 g Sbst. verbrauchten 8,21 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Br 58,25	57,41%

18. Benzyläthylammoniumhexabromotellureat, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot C_2H_5]_2TeBr_6$.

Die Komponenten liefern beim Vermischen eine rote, ölige Abscheidung, die nach und nach kristallinisch erstarrt und unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol gereinigt wird. Das Filtrat setzt leuchtend rote, kleine Kristalle ab, die an der Luft keine Zersetzungserscheinungen zeigen.

1. 0,0998 g Sbst. gaben 0,0142 g Te.
2. 0,2168 g Sbst. verbrauchten 14,71 ccm $^{n}/_{10}$-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{18}H_{28}N_2TeBr_6$:	Gefunden: 1.	2.
Te 14,50	14,23	— %
Br 54,53	—	54,23 %

19. α-Naphtylammoniumhexabromotellureat, $[C_{10}H_7 \cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Wird direkt kristallinisch gefällt und stellt gereinigt prachtvoll bräunlichrote, langgestreckte Skelette von Täfelchen dar, die an der Luft einige Zeit beständig sind.

0,0851 g Sbst. gaben 2,4 ccm N (18°; 737 mm).

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
N 3,13	3,21 %

20. β-Naphtylammoniumhexabromotellureat, $[C_{10}H_7 \cdot NH_3]_2TeBr_6$.

Der beim Vermischen der Komponenten sich bildende Niederschlag wird beim Umkristallisieren in schön glänzenden, kleinen, orangeroten Blättchen gewonnen. Die Präparate waren an der Luft relativ beständig.

0,3390 g Sbst. gaben 9,7 ccm N (19°; 736 ccm).

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
N 3,13	3,24 %

Es sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Alexander Gutbier, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, für das ganz besondere Wohlwollen und Interesse, welches er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Joh. Gg. Wilhelm Carl Ewald wurde am 8. Juni 1887 in Sobernheim an der Nahe, als Sohn des Fabrikanten Carl Ewald und seiner Frau Clara, geb. Dick, geboren. Ich bin preuß. Staatsangehörigkeit und evangelischer Religion.

In Sobernheim besuchte ich die Realschule bis Untersekunda und ging dann nach Frankfurt a. M. auf die Klinger-Oberrealschule, wo ich Ostern 1907 das Abiturientenexamen ablegte. Das Sommersemester 1907 verbrachte ich größtenteils in England. Von Herbst 1907 bis Ostern 1911 war ich in Erlangen immatrikuliert. Während der ersten beiden Semester genügte ich meiner Militärpflicht bei dem dortigen 10. bayer. Feldartillerie-Regiment. — Das anorganische und organische Verbandsexamen legte ich in Erlangen ab, wie auch vorliegende Arbeit an derselben Universität ausgeführt wurde.